

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 f, 1/00

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b4, 1/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2021 810

Aktenzeichen: P 20 21 810.4

Anmeldetag: 4. Mai 1970

Offenlegungstag: 25. November 1971

Ausstellungspriorität: —

23

Unionspriorität

23

Datum: —

23

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von regellos geordneten Copolymeren

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Imperial Chemical Industries Ltd., London

Vertreter gem. § 16 PatG:

Fincke, H., Dr.-Ing.; Bohr, H., Dipl.-Ing.; Staeger, S., Dipl.-Ing.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Hendy, Brian Norman, Knebworth, Hertfordshire (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2021 810

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. H. FINCKE
DIPL.-ING. H. BOHR
DIPL.-ING. S. STAEGE
MONCHEN 5
MÜLLERSTR. 31

2021810
4. MAI 1970

Imperial Chemical Industries Limited
Grossbritannien

**Verfahren zur Herstellung von regellos geordneten
Copolymeren**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von regellos geordneten Copolymeren, nach dem mindestens eins von einem oder mehreren Monomeren allmählich dem Reaktionsgemisch während der Polymerisation zugegeben wird. Unter einem regellos geordneten Copolymer soll im Sinne der Erfindung ein Copolymer

- 2 -

109848/1600

verstanden werden, bei dem die durchschnittliche Zusammensetzung eines am Anfang der Reaktion gebildeten Polymermoleküls im wesentlichen gleich der durchschnittlichen Zusammensetzung eines zu einem späteren Zeitpunkt der Reaktion gebildeten Polymermoleküls ist.

Bei der Herstellung von einem Copolymer findet man in manchen Fällen, dass eins der Monomere leichter copolymerisierbar ist als ein anderes, so dass das in einem üblichen, absatzweise durchgeführten Verfahren hergestellte Polymer einen relativ höheren Gehalt an diesem Monomer hat, wenn das Polymer aus einem früheren Stadium der Reaktion stammt, so dass im Monomergemisch ein verhältnismässig niedriger Anteil an diesem Monomer für das später gebildete Polymer zur Verfügung steht. Auf diese Weise hergestellte Copolymere, die nicht regellos geordnet sind, haben oft unbefriedigende mechanische Eigenschaften.

Die Zufuhr von Monomeren zum Reaktionsgemisch während der Reaktion, um regellos geordnete Copolymere zu erzielen, ist nicht neu an sich. Aus der USA-Patentschrift 2 496 384 ist bekannt, dem Reaktionsmedium ein Gemisch aus Monomeren in dem für das herzustellende Polymer gewünschten Verhältnis zuzuführen. Das Monomer-

gemisch wird entsprechend der Reaktionsgeschwindigkeit zugeführt, die durch periodische Probenahme festgestellt wird.

Es wurde gefunden, dass die Messung der während der Polymerisation erzeugten Wärme derart zur Steuerung der Monomerenzufuhr herangezogen werden kann, dass Copolymere mit einer regellos geordneten Zusammensetzung leicht erzeugt werden können. Die gesamte integrierte Wärme zu einem Zeitpunkt ergibt unmittelbar das Ausmass der Polymerisation zu diesem Zeitpunkt, und die Wärmeentwicklungsgeschwindigkeit ergibt die Polymerisationsgeschwindigkeit, aus der die zuzuführende Menge an Monomer genau berechnet werden kann.

Gemäss der Erfindung wird ein Copolymer aus zwei oder mehr Monomeren mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten hergestellt, indem mindestens ein Teil von mindestens dem Monomer mit der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit dem Reaktionsgemisch in einer Menge zugeführt wird, die abhängig ist von der bei der Polymerbildung entstehenden Wärmeentwicklungsgeschwindigkeit, die kalorimetrisch gemessen wird, indem die durch ein mit dem Reaktionsgefäss in thermischen Kontakt befindliches Material vom Reaktionsgefäss abgeführte Wärmemenge gemessen wird. Die bei einer

Polymerisationsreaktion erzeugte Wärmemenge ist ein genaues Anzeichen für die gebildete Polymermenge und daher für die zuzuführende Menge an Monomer, um den Gehalt an diesem im Reaktionsgemisch auf dem ursprünglichen Wert zu halten.

In grosstechnischen Anlagen kann eine Kühlflüssigkeit (z.B. Wasser) im Kreislauf um das Reaktionsgefäss geführt werden, und die bei der Polymerisationsreaktion entwickelte Wärme kann aus dem Temperaturanstieg der Flüssigkeit und deren Durchflussmenge berechnet werden, wobei letztere in Abhängigkeit von der Temperatur des Reaktionsmediums thermostatisch gesteuert wird. Beim Kleinbetrieb kann die Wärme zweckmässig durch die Verdunstungskälte eines in Kontakt mit der Oberfläche des Reaktionsgefässes gebrachten flüssigen oder festen Stoffes ausgeglichen werden, so dass das Volumen des erzeugten Dampfes (bzw. der daraus kondensierten Flüssigkeit) ein Mass für die bei der Reaktion entwickelte Wärmemenge darstellt. Als fester Stoff kann z.B. festes Kohlendioxyd dienen.

Beim Kleinbetrieb ist es besonders zweckmässig, wenn man die Wärme vom Reaktionsmedium zu einer Flüssigkeit übertragen lässt, deren Siedepunkt bei oder etwas unter der Reaktionstemperatur liegt. Die übertragene Wärme liefert die Verdampfungswärme, und man kann durch Messen

der Menge an verdunstetem Material die bei der Polymerisationsreaktion in einer bestimmten Zeit entwickelte Wärmemenge leicht ermitteln. Die Wärmeabfuhr durch Destillation der Flüssigkeit dient auch dazu, die Temperatur des Reaktionsmediums annähernd konstant zu halten.

Zur Veranschaulichung zeigen die Figuren 1, 2 und 3 der Zeichnung Beispiele für Vorrichtungen, mit welchen ein regellos geordnetes Copolymer erfindungsgemäss hergestellt werden kann.

Figur 1 zeigt im Längsschnitt eine Apparatur für Reaktionen im kleinen Masstab, bei der das Reaktionsgemisch von einer bei der Reaktionstemperatur siedenden Flüssigkeit ummantelt ist, wobei Vorrichtungen zum stetigen Messen der vom Mantel abgedampften Flüssigkeitsmenge sowie zur Rückführung dieser Flüssigkeit zum Mantel vorgesehen sind.

Figur 2 zeigt im Längsschnitt eine weitere Apparatur ähnlicher Art für Reaktionen im etwas grösseren Masstab.

Figur 3 zeigt im Längsschnitt eine Apparatur anderer

Art, die für Reaktionen in noch grösserem Masstab geeignet ist, wobei eine Kühlflüssigkeit in einer vorgebestimmten Durchsatzmenge durch eine Kühlschlange im Reaktionsgefäss geleitet wird, und wobei Mittel zum stetigen Messen des Temperaturunterschieds zwischen der zufließenden und der abfließenden Kühlflüssigkeit vorgesehen sind.

Bei der Apparatur gemäss Figur 1 erfolgt die thermische Isolation nach aussen durch ein Dewargefäss (1). Im Dewargefäss (1) ist ein Reaktionsgefäss (2) untergebracht, das das Reaktionsgemisch (3), einen Rührer (4) und einen Thermometer (5) enthält. Die Reaktionsteilnehmer und Monomere können dem Reaktionsgemisch (3) über einen Einlass (6) entweder kontinuierlich oder portionsweise zugegeben werden. Nicht dargestellte Mittel sind vorgesehen, um die Reaktionsteilnehmer bzw. Monomere zu dosieren sowie die Atmosphärenluft auszuschliessen. Weitere Zusätze z.B. von Initiatoren oder Inhibitoren, Puffermitteln u.dgl. können mit einer Spritze über eine Impfenmembrane (7) erfolgen.

Im geschlossenen Mantel (8) zwischen dem Reaktionsgefäss (2) und der Innenwandung des Dewargefässes (1) befindet sich eine flüchtige Flüssigkeit. Eine

kleine Heizung (9) ist vorgesehen, um diese Flüssigkeit vor Beginn der Reaktion auf ihren Siedpunkt zu bringen und eine die Wärmeverluste ausgleichende Grunderwärmung zu schaffen. Die Flüssigkeitsdämpfe steigen in einem mit geheizten Wänden vorgesehenen Rohr (10) hoch und werden in einem Kühler (11) kondensiert, wobei die Kondensflüssigkeit in einer Bürette (12) gesammelt wird, so dass deren Volumen zu jeder Zeit gemessen werden kann. Aus der Bürette kann die Flüssigkeit periodisch dem Mantel (8) zurückgeführt werden.

Die Flüssigkeit, die auf diese Weise zur Messung der Reaktionswärme herangezogen wird, kann jede beständige, nicht korrodierende Flüssigkeit sein, deren Siedepunkt unter den Mantelbedingungen bei oder etwas unter der Reaktionstemperatur liegt. Die genaue Art dieser Flüssigkeit ist im Grunde unwesentlich, da sie ja an der Reaktion nicht teilnimmt. Geeignete Flüssigkeiten können den veröffentlichten Tabellen von nach Siedepunkt verzeichneten Substanzen entnommen werden.

Die Wandung des Reaktionsgefäßes ist aus einem inerten Material, das vorzugsweise eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt, wie z.B. Aluminium oder rostfreien Stahl oder einem anderen nichtreagierenden Metall. In

kleinem Masstabe ist auch Glas geeignet.

Im Labor verwendet man als thermische Isolation nach aussen zweckmässig ein Vakuumgefäss (wie zu Figur 1 beschrieben), oder aber man kann einen zweiten Mantel mit derselben, unter Rückfluss erhitzten Flüssigkeit anwenden. Bei grösseren Gefässen verwendet man zweckmässig einen Isolierstoff, z.B. Schaumstoff aus Polyurethan, den man um die Aussenwandung des Mantels unwickelt, wobei etwaige Wärmeverluste durch eine im Flüssigkeitsbad im Mantel angeordnete Heizung ausgeglichen werden; die auf diese Weise aufgebrachte Wärme soll gerade ausreichen, um die Flüssigkeit auf Siedetemperatur zu halten, wenn keine Reaktion im Reaktionsgefäss stattfindet. Diese Möglichkeit ist beispielsweise in Figur 2 veranschaulicht, bei der das Reaktionsgefäss (21) in einem Glaszylinder (22) aufgehängt ist, der oben und unten mittels zwei Flusstahlplatten (23) verschlossen ist, die miteinander durch drei Stäbe verbunden sind, wovon nur einer (24) in der Zeichnung dargestellt ist. Zwischen dem Glas und den Stahlplatten befinden sich Dichtungsringe aus Faserstoff (26), und die Verbindungsstäbe werden mittels Rundkopfmutter (25) festgehalten. Der Hals des Reaktionsgefässes wird gegen einen Augenring aus

109848/1600

Polytetrafluoräthylen (27) in einem Auge der oberen Stahlplatte mittels eines Kragens (28) und Schrauben (29) gehalten. Auf der Oberseite derselben Stahlplatte wird ein Destillierkolben (30) auf gleiche Weise gegen den Augenring aus Polytetrafluoräthylen mittels eines Kragens festgehalten. Das Gefäß ist mit einem Thermometer (31) und Rührer (32) ausgerüstet. Die obere Stahlplatte ist ausserdem mit einem Stutzen (33) versehen, in dem ein schmales Kupferrohr (34) angeordnet ist, das am unteren Ende eine Anzahl von kleinen Löchern hat, durch die Luft geblasen werden kann, um die Flüssigkeit durch die aufsteigenden Blasen in Bewegung zu halten.

Um seitliche Wärmeverluste auszuschalten, ist der Glaszylinder mit einer Mantelheizung (35) und einer von dieser Heizung durch eine Schicht aus Polyäthylenterephthalat (37) isolierten Aluminiumfolie (36) versehen, wobei das ganze System von einem Mantel (38) aus Polyurethan-Schaumstoff umgeben ist.

Im Betrieb wird die Kühlflüssigkeit in den Glaszylinder

(22) eingetragen. Dort wird sie vom Reaktionsgemisch durch die Wände des Reaktionsgefässes getrennt gehalten. Während der Reaktion verdampft die Kühlflüssigkeit, und die Dämpfe können kondensiert und mit jeder geeigneten Vorrichtung am Destillierkolben (30) gemessen werden. So kann man den Kühler und die Bürette gemäss Figur 1 oder bei grossen Mengen eine automatische Messeinrichtung - wie in Beispiel 6 beschrieben - verwenden.

Wenn die Reaktionsteilnehmer verhältnissmässig unflüchtig sind, so braucht die Kühlflüssigkeit nicht in einem Aussenmantel untergebracht zu werden, sondern sie kann im Reaktionsgemisch selbst vorhanden sein. Diese Flüssigkeit kann dann als Lösungsmittel für die Zugabe eines Reaktionsteilnehmers, insbesondere bei der Zugabe eines festen Reaktionsteilnehmers, oder als Verdünnungsmittel bei Reaktionen, in denen das Produkt während des Verfahrens unter Bildung einer Suspension ausscheidet, dienen.

Erfindungsgemäss kann ein Verfahren entstehen, das für eine automatische Dosierung sehr gut geeignet ist. Bei Verwendung eines grossen Gefässes und einer

109848/1600

automatischen Messeinrichtung (wie in Beispiel 6 beschrieben) kann das Niveau der kondensierten Kühlflüssigkeit in der Bürette elektronisch erfasst werden. Die Kühlflüssigkeit wird aus der Bürette so ausgepumpt, dass der Flüssigkeitsspiegel stets an einer von dem elektronischen Fühler bestimmten Stelle gehalten wird, wobei die Pumpe über diesen Fühler betätigt wird. Die Pumpe für die Kühlflüssigkeit ist mechanisch direkt mit einer ähnlichen Einheit gekuppelt, die Reaktionsteilnehmer in das Reaktionsgefäß pumpt. Die Durchflussmengen der Pumpen werden so gewählt, dass für eine bestimmte Menge an der aus der Bürette gepumpten Kondens-Kühlflüssigkeit die gewünschte Menge an Reaktionsteilnehmer dem Reaktionsgefäß zugeführt wird. Einstellungen der gemessenen Wärme, um Änderungen der Temperatur der Reaktionsteilnehmer zu berücksichtigen, können durch Änderungen des Soll-Flüssigkeitsspiegels vorgenommen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Wärmeentwicklungsgeschwindigkeit nach der Erfindung besteht darin, dass man eine Kühlflüssigkeit durch und/oder um das Reaktionsgefäß in einer bestimmten Durchsatzmenge fließen lässt, wobei die Wärmeentwicklung während der Reaktion durch den Temperaturanstieg der Kühlflüssigkeit widergegeben wird. Diese

Methode ist besonders geeignet für Reaktionen in grossem Masstab.

In Figur 3 ist beispielsweise eine besondere Ausführungsform veranschaulicht, bei der ein Reaktionsgefäss (40) unten mit einem rostfreien Stahlkappe verschlossen und oben mit einer rostfreien Stahlplatte (41) versehen ist, die mittels eines Kragens (42) und Schrauben (43) befestigt ist. Im Reaktionsgefäss befindet sich eine Kühlschlange (44) mit je einem Thermometer (45 bzw. 46) am Ein- und Auslass. Ein Rührer (47) ist vorgesehen, der mit einer Stopfbuchse (48) abgedichtet ist, in der zwei Zwischenscheiben aus Polytetrafluoräthylen zwischen zwei Metallscheiben gelegt sind und das ganze an die Stahlplatte mit einem Dichtungsring zwischen den Polytetrafluoräthylenscheiben festgespannt wird. Die Wärmeisolierung besteht aus einem Heizmantel (49), der von einer Schicht aus Polyäthylenterephthalatfolie (50) und einer Schicht aus Aluminiumfolie (51) umgeben ist. Das ganze System ist mit Polyurethanschaumstoff umhüllt.

Im Betrieb wird eine Kühlflüssigkeit, wie z.B. Wasser, in einer bestimmten Durchsatzmenge durch die Kühlschlange geleitet; der Temperaturanstieg der

Flüssigkeit lässt sich durch den Vergleich der Werte an den beiden Thermometern (45 und 46) ermitteln. Aus der Wärmeentwicklungsgeschwindigkeit lässt sich wie oben beschrieben die zuzuführende Menge an Monomeren berechnen.

Die Verwendung einer Kühlschlange ist auch sehr gut geeignet für eine automatische Dosierung der Monomere. Die Kreislaufpumpe für die Kühlflüssigkeit kann mit der Dosierpumpe für das Monomer bzw. die Monomere gekuppelt sein. Wird die Durchsatzmenge des Kühlwassers dann automatisch so eingestellt, dass ein konstanter Temperaturunterschied zwischen den beiden Thermometern besteht, so ist die Monomerendosierung ähnlich eingestellt.

Um die Monomerendosierung auf diese Weise zu steuern, muss das gemessene Volumen an destillierter Flüssigkeit bzw. der gemessene Temperaturanstieg bei einer gegebenen Flüssigkeitsmenge in eine äquivalente Wärmemenge umgewandelt werden, wobei bei dieser Berechnung die Verdampfungswärme bzw. Eigenwärme, die ja für die betreffende Flüssigkeit bekannt ist, herangezogen wird. Man muss auch die Reaktionswärme kennen, denn man kann die Reaktionsgeschwindigkeit erst aus der Wärmeentwicklungsgeschwindigkeit

berechnen. Daten dieser Art stehen meistens für Polymerisationsreaktionen (aber nicht immer für Copolymerisationsreaktionen) zur Verfügung, und es ist im allgemeinen für den Zweck der vorliegenden Erfindung genug, wenn man einen Wert aus der Homopolymerisationswärme berechnet, die für alle üblichen Monomere bekannt gegeben wurden und andernfalls theoretisch berechnet werden können. Man kann sie sogar zuverlässig erraten, wenn man die chemische Struktur des betreffenden Monomers mit ähnlichen Molekülen mit bekannten Polymerisationswärmen vergleicht.

Es wird angenommen, dass die gesamte entwickelte Wärme bei vollkommener Umsetzung einer ganzen Charge aus zwei Monomeren in ein Copolymer gleich der Summe ist aus

- 1) der Polymerisationswärme des ersten Monomers (Wärme pro Mol mal Anzahl der polymerisierten Mol) und
- 2) der Polymerisationswärme des zweiten Monomers, usw. bei drei oder mehr Monomeren.

Die dabei angenommene einfache Beziehung zwischen der Copolymerisationswärme und der Zusammensetzung ist nicht genau richtig, und Abweichungen können erwartet

werden. Die Gleichung reicht aber für einen ersten Versuch aus, da die nachträgliche Analyse des als Produkt erhaltenen Copolymers direkt zeigt, inwiefern die angenommene Copolymerisationswärme falsch war, und die Werte können in nachträglichen Versuchen empirisch korrigiert werden. Auf jeden Fall treten Fehler aus anderen Gründen auf, und es ist zweckmässig, diese Fehler zu eliminieren, indem mit einer empirisch bestimmten scheinbaren Copolymerisationswärme für die betreffende Apparatur kalibriert wird.

Für die Herstellung von regellos geordneten Copolymeren aus Mischungen von Monomeren mit sehr ungleichen Polymerisationsgeschwindigkeiten, wie z.B. bei der Herstellung von gleichmässigen Copolymeren aus Acrylnitril und einem aromatischen Olefin wie Styrol, wobei Acrylnitril den grösseren Molaranteil darstellt und Styrol das reaktionsfähigere Monomer ist, ist es erforderlich, dass das reaktionsfähigere Monomer (allein oder in Mischung mit anderem Monomeren) dem Reaktionsgemisch gemäss der Reaktionsgeschwindigkeit zugegeben wird. Bei Zuführung von beiden Monomeren zum Reaktionsgemisch ist es möglich, eine Monomerenmischung zuzuführen, die dieselbe Zusammensetzung hat wie das herzustellende Copolymer. Diese wird dann dem

Reaktionsgemisch gemäss der Reaktionsgeschwindigkeit zugeführt. So bleiben die Mengen und Mischungsverhältnisse der Monomere im Reaktionsgemisch konstant. Wenn nur das reaktionsfähigere Monomer zugeführt wird, so wird es zu einer immer kleiner werdenden Menge an polymerisierender Monomerenmischung in solchen Mengen zugeführt, dass die Zusammensetzung konstant bleibt. Die zuzuführende Menge an reaktionsfähigeren Monomer kann jeweils leicht festgestellt werden, nachdem die entwickelte Wärmemenge berechnet worden ist, weil das Verhältnis von der bereits zugeführten Menge zur gesamten zu polymerisierenden Menge gleich dem Verhältnis von der bereits freigewordenen Wärmemenge zu der gesamten, bei der vollkommenen Copolymerisation aller Monomere zu erwartenden freiwerdenden Wärmemenge sein soll.

Da die Monomere in das Copolymer in verschiedenen Mengen eingeführt werden, sollte es nach Beginn der Reaktion keine wesentliche Wartezeit geben, bevor die Zufuhr von Monomeren beginnt, da das Verhältnis der Monomere zueinander im Reaktionsgemisch sofort nach Beginn der Reaktion zu ändern beginnt. Beispielsweise bildet ein aus Acrylnitril und Styrol bestehendes Reaktionsgemisch mit 1,3 Mol% Styrol anfänglich ein Copolymer mit 19,6 Mol% Styrol. Wird kein Styrol mehr

zugegeben wird, so wird das Gemisch schnell styrolarm, so dass ein Copolymer mit nur 18,6 Mol% Styrol gebildet wird, nachdem lediglich 0,5 Mol% der anfänglichen Gesamtcharge polymerisiert worden ist. Dieses wird in Figur 4 der Zeichnung veranschaulicht, die die Beziehung zwischen der Zusammensetzung eines aus Acrylnitril- und Styrolmonomeren bestehenden Gemisches und der Zusammensetzung eines aus diesem Gemisch unter Bedingungen der radikalbildenden Katalyse entstehenden Acrylnitril-Styrol-Copolymerisats zeigt.

Die Zusammensetzung des hergestellten Copolymers ist sehr abhängig von der Konzentration der Monomere im Polymerisationsgemisch, was wiederum einen Einfluss auf die benötigte Monomerenmenge in der Anfangscharge hat. Veröffentlichte Daten lassen dies annähernd berechnen, jedoch müssen eventuell empirische Verfeinerungen vorgenommen werden, bis die Copolymerisate die optimalen physikalischen Eigenschaften haben, d.h. beispielsweise gute klare Presslinge ergeben.

Um beispielsweise 100 g eines regellos geordneten Copolymerisats aus Acrylnitril und Styrol herzustellen, ist die in der Anfangscharge mit der gesamten benötigten Acrylnitrilmenge zu mischende Styrolmenge für Copolymerisate mit verschiedenen Styrolgehalten

empirisch ermittelt worden, und die Ergebnisse sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen (der Rest des Styrols wird in entsprechenden Mengen während der Polymerisation zugegeben).

Styrol in der Anfangscharge	Acrylnitril	Styrol im Copolymerisat
2,1 ccm	93,2 ccm	15 Mol%
2,4 ccm	88,6 ccm	17,5 Mol%
2,5 ccm	84,0 ccm	20 Mol%
4,0 ccm	68,1 ccm	30 Mol%

Die Monomere werden dem Reaktionsgefäß erfindungsgemäss so zudosiert, dass ein konstantes Verhältnis der Monomeren zueinander im Reaktionsgemisch aufrechterhalten wird. Unter diesen Umständen kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Ändern der Monomerenzufuhr gesteuert werden; wird eine solche Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit erwünscht, so muss eine andere Methode verwendet werden. Beispielsweise kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe einer kleinen Menge eines Gifts oder einer Reglersubstanz (z.B. Natrium-dimethyldithiocarbamat für die Steuerung einer durch freie Radikale katalysierten Polymerisation) verlangsamt werden.

Die Reaktionstemperatur kann ganz unabhängig von der Methode zur Messung der entwickelten Wärme sein; man kann daher eine empirisch festgestellte optimale Temperatur für die Reaktion verwenden.

Das Verfahren nach der Erfindung ist besonders gut geeignet für die Herstellung von Copolymeren unter Bedingungen der radikalbildenden Katalyse aus jedem polymerisierbaren oder copolymerisierbaren Monomer, z.B. einem Monomer, in dem die funktionelle äthylenische Bindung zu einem aromatischen Ring konjugiert ist, wie z.B. bei Styrol, α -Methylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol, m-Vinylphenol, p-Trimethylsilylstyrol, ar-Dibromstyrol, 1-Vinylnaphthalin, Acenaphthylen, 3-Vinylphenanthren, 2-Vinylthiophen, Inden, Cumaron, N-Vinylcarbazol oder einem Vinylpyridin (z.B. 2-Methyl-5-vinylpyridin); ferner einem Monomer wie z.B. Vinylacetate, und anderen Vinylestern, Butadien, Isopren, Äthylen, Propan, Isobuten, 4-Methylpent-1-en, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Hexafluorpropen, Tetrafluoräthylen, Chlortrifluoräthylen; oder einem elektronenarmen Vinylmonomer, z.B. Acrolein, Methacrolein, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Acetoxyacrylnitril, Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Estern,

Zimtnitril, Chloracrylnitril, Fumarnitril, Maleonitril, Vinylidenchlorid oder Maleinsäureanhydrid, ferner wie bei Alkylvinyl- und Alkylisopropenylketonen, -äthern und -sulfonen, z.B. Vinylmethyläther, Vinyläthyläther und Vinylmethylsulfon. Das Verfahren eignet sich für die Herstellung von regellos geordneten Copolymeren, die Einheiten von Monomeren einpolymerisiert enthalten, die beim Mischen zur Bildung eines Copolymers neigen, dessen Zusammensetzung sich von der Zusammensetzung des Monomerengemisches unterscheidet, indem sie z.B. eine starke Tendenz zur Bildung eines Wechselcopolymers aufweisen. Das Verfahren eignet sich auch zur Polymerisation von solchen Monomeren in Gegenwart von einem polymeren Substrat, z.B. einem Dienkautschuk, wobei ein Pfropfmischpolymerisat hergestellt werden kann, bei dem das Superstrat regellos copolymerisiert ist.

Die Erfindung ist anhand von nachfolgenden Beispielen veranschaulicht. Die Daten der Tabellen der Beispiele wurden zu passenden Zeitpunkten während der Verfahren registriert und beziehen sich nicht auf bestimmte Zugaben an Monomeren. Die Monomere wurden entweder kontinuierlich oder in kleinen Inkrementen von 0,5 bis 1 ccm je nach Grösse und Art der Apparatur zugegeben.

Beispiel 1

Eine Vorrichtung gemäss Figur 1 der Zeichnung wurde verwendet, um ein regellos geordnetes Copolymerisat aus Acrylonitril und Styrol herzustellen, das 21,0 Mol% Styrol einpolymerisiert enthielt. Das Fassungsvermögen des Dewargefässes (1) betrug etwa 3 dm^3 und das des Reaktionsgefässes (2) betrug etwa $1,6 \text{ dm}^3$.

Im Reaktionsgefäss (2) wurde eine Anfangscharge aus 800 ccm destilliertem Wasser, 334 ccm Acrylnitril, 10 ccm Styrol, 1,67 ccm Butan-1-thiol und 4,0 g Natriumdodecylsulfat vorgelegt. (Als Acrylnitril und Styrol wurden im Handel erhältliche Substanzen ohne weitere Reinigung verwendet). Die Luft wurde entfernt und durch Stickstoff ersetzt. Isopentan (1 dm^3) wurde in den Mantel (8) eingetragen, und das ganze System wurde zum Siedpunkt von Isopentan bei Atmosphärendruck (28°C) gebracht. Dann wurde ein Initiator aus 5 gew%-igem wässrigem Ammoniumpersulfat (7,0 ccm) und 4,2 gew%-igem wässrigem Metabisulfit (7,0 ccm) in das Reaktionsgefäss über die Impfmembrane (7) eingeführt, bis die Reaktion anfang. Nach Beginn des Temperaturanstiegs des Reaktionsgemisches und der Destillation des Isopentans wurden 0,5 bis 1,0 ccm-Portionen einer luftfreien Mischung aus Styrol und Butan-1-thiol

(0,56 Gew/Vol%)linear mit der Polymerisationsgeschwindigkeit, die aus der Destillationsgeschwindigkeit des Isopentans berechnet wurde, zugegeben. Für eine 100%-ige Ausbeute am Copolymer betrug das vorausgesagte Gesamtdestillat an Isopentan 2,220 ccm, während die gesamte zuzuführende Menge an Styrol ausser der Anfangscharge 136 ccm betrug.

Isopentandampf wurde kontinuierlich kondensiert und in der Bürette (12) gesammelt. An der abgelesenen Menge an Isopentan, das überdestillierte, mussten zwei Korrekturen vorgenommen werden, weil das Isopentan in der Bürette nicht auf den Siedepunkt vorgewärmt wurde, bevor es dem Mantel (8) zurückgeführt wurde, und weil die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas über 28°C lag. Die erste Korrektur wurde dann vorgenommen, wenn Isopentan jeweils aus der Bürette zum Mantel zurückgeführt wurde. Diese Korrektur bestand zweckmässig darin, dass man jede Menge von 24 ccm zurückgeführtem Isopentan als 25 ccm destilliertes Isopentan zählte, weil die Wärmemenge, die benötigt wurde, um 25 ccm Isopentan von 22°C auf 28°C zu erwärmen, ungefähr gleich der Wärmemenge (50 Kalorien) war, die benötigt wurde, um 1 ccm Isopentan bei 28°C abzudestillieren. Die zweite Korrektur bestand darin,

dass man zu der Gesamtwärmemenge (zweckmässig in ccm destilliertem Isopentan ausgedrückt) noch die Wärmemenge hinzufügt, die benötigt wird, um die Temperatur des Reaktionsgefässinhalts von 28°C auf die tatsächliche Temperatur dieses Inhalts zu bringen; bei dem hier beschriebenen Versuch betrug diese Wärmemenge etwa 24 ccm destilliertes Isopentan pro °C über 28°C.

Der Verlauf der Reaktion ist in der folgenden Tabelle widergegeben, wobei die angegebene Zeit jeweils die Zeit in Minuten nach Zugabe des Initiators ist, die Temperatur die des Reaktionsmediums in °C ist, die Zahl unter "Isopentan" das Gesamtvolumen in ccm von destilliertem Isopentan (wobei die Rückfuhr an Destillat unterhalb des Siedepunkts berücksichtigt wurde, nicht aber die höhere Temperatur des Reaktionsmediums) bedeutet und die Zahl unter "Styrol" das Gesamtvolumen (mit 0,56 Gew% Butan-1-thiol) in ccm bedeutet, das nachträglich zu den 10 ccm in der Anfangscharge zugegeben wurde.

Zeit	Isopentan	Styrol	Temperatur
0	0	0	28,1
29	100	11,5	31,5
38	200	19	32,9
45	300	26	32,7
53	400	32	33,1
61	500	38	32,8
68	600	44	33,0
76	700	50,5	33,1
83	800	57	33,1
90	900	64	33,2
98	1 000	71	33,2
113	1 200	84	32,9
126	1 400	94	33,2
133	1 500	100	33,9
139	1 600	105,5	33,6
145	1 700	109	34,3
152	1 800	118,5	33,1
163	1 900	122	30,9
188	2 000	126	30,0

Gelegentlich wurden kleine Mengen an 0,05 gew/vol%-igem wässerigem Natriumdimethyldithiocarbamat über die Impfmembrane (7) beim Anstieg der Temperatur über 33°C hinaus zugegeben, um die Reaktion unter Kontrolle zu

109848/1600

109848

halten. Nach 188 Minuten zeigte die Reaktion eine starke Verlangsamung und wurde dann beendet, indem man 5 ccm einer 5%-igen wässrigen Natriumdimethyldithiocarbamatlösung hinzugab.

Um das Copolymer zu isolieren, wurde der Latex aus dem Reaktionsgefäß in das 2fache Volumen an kräftig gerührtem Äthanol bei 60°C einlaufen gelassen. Das Koagulum setzte allmählich ab, wobei nach Bedarf weitere geringe Erwärmungen vorgenommen wurden, worauf das Gemisch unter Rühren abgekühlt und die obenstehende Flüssigkeit schliesslich abdekantiert wurde. Das feste Produkt wurde dann 4mal nacheinander in destilliertem Wasser unter Rühren bei 60 bis 70°C und dann schliesslich in kaltem Methanol gewaschen, wonach es 24 Stunden in einem Ofen bei 70°C und anschliessend in einer Wirbelschicht mit durchströmender Luft bei 80°C getrocknet.

Das in der beschriebenen Weise nach Polymerisation von 40% der Monomere hergestellte Copolymer hatte eine verringerte Viscosität von 0,86 (gemessen in 0,5%-iger Lösung in Dimethylformamid bei 25°C). Das nach Polymerisation von 90% der Monomere isolierte Copolymer (350 g) hatte eine verringerte Viscosität von 0,89, eine Schlagzähigkeit von 6 J/ccm und eine Schmelzviscosität von 3 kP bei 260°C und einer Scher-

geschwindigkeit von 1000/sec.

Die Schlagzähigkeit wurde an einem ungekerbten Prüfstab 0,9 cm breit und 0,3 cm dick gemessen, wobei der Prüfstab waagrecht (mit der schmalen Fläche nach oben) auf zwei Stützpunkten lag, die 3,8 cm voneinander entfernt waren. Der Prüfstab wurde in der Mitte der breiteren Fläche durch ein sich waagrecht bewegendes Pendel geschlagen, das von einer Höhe von 30 cm gefallen war, wobei die Energie des Pendels mehr als ausreichte, um den Prüfstab zu brechen. Aus der restlichen Energie des Pendels konnte man die Energie errechnen, die zum Bruch des Prüfstabs benötigt wurde. Diese wurde dann durch das effektive Volumen ($\frac{1}{9} \times 3,8 \times 0,9 \times 0,3$ ccm) geteilt. Der so erhaltene Wert (ausgedrückt in Joule/ccm) stellt die Energie dar, die zur Rissbildung des Materials erforderlich ist.

Beispiel 2

Eine Vorrichtung ähnlich der in Figur 1 gezeigten wurde verwendet, um ein regellos geordnetes Copolymer aus Acrylnitril und α -Methylstyrol herzustellen, das 19,2 Mol% gleichmässig verteilte α -Methylstyroleinheiten einpolymerisiert enthielt. Das Fassungsvermögen des Dewargefäßes (1) betrug etwa $1,5 \text{ dm}^3$ und das des Reaktionsgefäßes (2) etwa $0,8 \text{ dm}^3$.

- 27 -

109848/1600

ORIGINAL INSPECTED

Im Reaktionsgefäß (2) wurde eine Anfangscharge aus 400 ccm destilliertem Wasser, 106 ccm Acrylnitril, 5,3 ccm rektifiziertem α -Methylstyrol, 0,70 g Natriumdodecylsulfat und 0,92 ccm Octan-1-thiol vorgelegt. In den Mantel (8) wurden 600 ccm Isopentan eingetragen, und das ganze System wurde auf den Siedepunkt von Isopentan bei Atmosphärendruck (28°C) erhitzt. Um die Reaktion einzuleiten, wurden 1,11 g Ammoniumpersulfat und 0,925 g Natriummetabisulfat über den Einlass (6) in das Reaktionsgefäß eingebracht, während im Gefäß ein Überdruck an Stickstoff zur Verhinderung einer Luftdiffusion nach innen aufrechterhalten wurde. Nach Beginn der Destillation von Isopentan wurden Portionen von etwa 0,5 ccm luftfreiem α -Methylstyrol linear mit der Polymerisationsgeschwindigkeit zugegeben, die aus der Destillationsgeschwindigkeit des Isopentans berechnet wurde. (Das für eine 100%-ige Ausbeute am Copolymer vorausgesagte Gesamtdestillat an Isopentan betrug 866 ccm). Isopentandampf wurde kondensiert und dem Mantel (8) über die Bürette (12) zurückgeführt, wobei die in Beispiel 1 beschriebenen Volumenkorrekturen vorgenommen wurden. (In diesem Beispiel betrug die Korrektur für die überschüssige Temperatur des Inhalts des Reaktionsgefäßes etwa 12 ccm destilliertes Isopentan pro Grad Celsius über 28°C). Die Reaktion wurde nach

340 Minuten abgebrochen. Dann betrug das Volumen an destilliertem Isopentan 725 ccm (wobei die Rückfuhr des Destillats unterhalb des Siedepunkts berücksichtigt wurde, nicht aber die höhere Temperatur des Reaktionsmediums), und die Temperatur des Inhalts des Reaktionsgefässes betrug 29,2°C und das Gesamtvolumen an nachträglich zugegebenem α -Methylstyrol betrug 51,5 ccm.

Das Copolymer wurde wie bei Beispiel 1 isoliert und hatte eine verringerte Viscosität von 0,79 (gemessen in 0,5%-iger Lösung in Dimethylformamid bei 25°C) sowie einen vollen bzw. 1/10 Vicat-Erweichungspunkt von 105°C bzw. 96°C. Prüfstäbe, die durch 5minütiges Formpressen bei 200°C erhalten wurden, hatten eine Schlagzähigkeit von 3 J/ccm (gemessen wie bei Beispiel 1).

Ähnliche Produkte wurden erhalten bei Verwendung einer langsamen Zufuhr von etwas Acrylnitril ausser dem α -Methylstyrol.

Beispiel 3

Die Vorrichtung gemäss Beispiel 2 wurde verwendet, um ein regellos geordnetes Copolymer aus Acrylnitril und Styrol herzustellen, das 10 Mol% gleichmässig verteilte Styroleinheiten einpolymerisiert enthielt.

Die Anfangscharge bestand aus 400 ccm destilliertem Wasser, 206 ccm Acrylnitril, 3,2 ccm Styrol, 2,0 g Natriumdodecylsulfat und 1,10 ccm Butan-1-thiol.

Die ummantelnde Flüssigkeit war Isopentan nach wie vor, und es wurden jeweils 2,3 ccm der in Beispiel 1 beschriebenen Initiatorlösungen verwendet. Es wurde ein luftfreies Gemisch aus Styrol und Butan-1-thiol (0,49 Vol%) langsam zugeführt. Das vorausgesagte Gesamtdestillat an Isopentan für eine 100%-ige Ausbeute betrug 1 280 ccm. Korrekturen am Destillatvolumen wurden wie bei den Beispielen 1 und 2 vorgenommen.

Der Verlauf der Reaktion ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben, wobei die angegebene Zeit jeweils die Zeit in Minuten nach Zugabe des Initiators ist, die Temperatur die des Reaktionsgemisches in °C ist, die Zahl unter "Isopentan" das Gesamtvolumen in ccm von destilliertem Isopentan (wobei die Rückfuhr an Destillat unterhalb des Siedepunkts berücksichtigt wurde, nicht aber die höhere Temperatur des Reaktionsmediums) bedeutet und die Zahl unter "Styrol" das Gesamtvolumen (mit 0,49 Vol% Butan-1-thiol) in ccm bedeutet, das nachträglich zu den 3,2 ccm in der Anfangscharge zugegeben wurde.

- 30 -

109848/1600

Zeit	Isopentan	Styrol	Temperatur
0	0	0	27,2
76	100	4,5	29,6
112	200	7,5	30,1
145	300	10,5	29,9
175	400	13,0	30,0
204	500	16,0	30,8
224	600	19,5	31,0
271	800	25,0	30,1
281	825	25,0	28,7

Die Reaktion wurde nach 281 Minuten abgebrochen, und das Copolymerisat wurde wie bei Beispiel 1 isoliert. Das nach Polymerisation von 40% der Monomere gebildete Produkt hatte eine verringerte Viscosität von 0,82 (gemessen in 0,5%-iger Lösung in Dimethylformamid bei 25°C). Das Copolymerisat (124 g), das nach Beendigung der Polymerisation isoliert wurde, hatte eine verringerte Viscosität von 0,88.

Beispiel 4

Die Vorrichtung gemäss Beispiel 2 wurde verwendet, um ein regellos geordnetes Copolymerisat aus Acrylnitril und Styrol herzustellen, das 49,3 Mol% gleichmässig verteilte Styroleinheiten einpolymerisiert enthielt.

Die Anfangscharge bestand aus 350 ccm destilliertem Wasser, 84 ccm Acrylnitril, 36,5 ccm Styrol, 2,0 g Natriumdodecylsulfat und 1,5 ccm Butan-1-thiol. Wieder war Isopentan die ummantelnde Flüssigkeit, und es wurden 0,45 ccm Initiatorlösung verwendet, wobei jede Lösung die halbe Konzentration der Lösungen gemäss Beispiel 1 aufwies. (Es wurde weniger Initiator benötigt, da das Styrol vorher von Polymerisationsinhibitor durch Waschen mit wässrigem Alkali befreit wurde). Langsam wurde ein Gemisch aus Styrol und Butan-1-thiol (0,45 Vol%) unter Luftausschluss zugeführt. Das vorausgesagte Gesamtdestillat an Isopentan für eine 100%-ige Ausbeute betrug 882 ccm. Korrekturen des Destillatvolumens wurden wie bei den Beispielen 1 und 2 vorgenommen.

Der Verlauf der Reaktion ist in der folgenden Tabelle widergegeben, wobei die angegebene Zeit jeweils die Zeit in Minuten nach Zugabe des Initiators ist, die Temperatur die des Reaktionsgemisches in °C ist, die Zahl unter "Isopentan" das Gesamtvolumen in ccm von destilliertem Isopentan (wobei die Rückfuhr an Destillat unterhalb des Siedepunkts berücksichtigt wurde, nicht aber die höhere Temperatur des Reaktionsmediums) bedeutet und die Zahl unter "Styrol" das Gesamtvolumen (mit 0,45 Vol% Butan-1-thiol) in ccm bedeutet,

das nachträglich zu den 36,5 ccm in der Anfangscharge zugegeben wurde. Nach 145 Minuten wurden noch 0,15 ccm von jeder Initiatorlösung hinzugegeben.

Zeit	Isopentan	Styrol	Temperatur
0	0	0	27,9
13	Spur	1,5	29,5
20	10	4,0	29,9
28	30	9,0	31,3
47	100	20,0	32,9
73	200	32,0	32,6
100	282	41,0	31,7
145	395	54,6	30,7
164	450	63,5	32,8
175	510	75,0	35,2
186	550	79,0	35,0
250	640	86,0	32,0

Nach 250 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, indem 2 ccm einer 5%-igen wässrigen Natriumdimethyldithiocarbamatlösung hinzugegeben wurden, worauf das Copolymer (130 g) wie bei Beispiel 1 isoliert wurde. Es hatte eine verringerte Viscosität von 1,30, einen vollen bzw. 1/10 Vicat-Erweichungspunkt von 111°C bzw. 104°C, eine Schlagzähigkeit von 2,7 J/cm³ und eine Schmelzviscosität von 2,8 kP bei 260°C und einer Scherge-

geschwindigkeit von 1000/sec.

Beispiel 5

Ein "Pfropf"-Mischpolymerisat mit einem Kautschuk-Substrat, bei dem das Superstrat regellos copolymerisierte Acrylnitrileinheiten (77 Mol%) und Styroleinheiten (23 Mol%) enthielt, wurde mit der Vorrichtung gemäss Beispiel 2 von einer Anfangscharge ausgehend hergestellt, die aus 350 ccm Wasser, 5,7 g Styrol, 103 g Acrylnitril und 50 g eines Latex aus einem Kautschuk bestand, wobei die Polymerisation des Kautschuks, der zu 70 Mol% aus Butadien und zu 30 Mol% aus Acrylnitril bestand, nicht mit einem Polymerisationsinhibitor unterbrochen wurde und wobei der Latex einen Feststoffgehalt von 47,5% (pH = 5,7) hatte. Wieder war Isopentan die ummantelnde Flüssigkeit. Zur Einleitung der Reaktion wurden 1,09 g Ammoniumpersulfat und 0,907 g Natriummetabisulfit hinzugegeben. Nach Beginn der Abdestillation von Isopentan wurde luftfreies Styrol (56 g) in Portionen von 0,5 bis 1,0 ccm linear mit der Polymerisationsgeschwindigkeit langsam zugegeben, die aus der Destillationsgeschwindigkeit des Isopentans berechnet wurde. Das Styrol wurde innerhalb 139 Minuten nach der Zugabe des Initiators zugesetzt, und nach insgesamt 218 Minuten wurden 3 ccm einer 5 gew%-igen wässrigen Natriumdimethyldithiocarbamat-

lösung hinzugegeben. Der Latex wurde mit Äthanol (1 dm^3) bei etwa 60°C koaguliert, und der Niederschlag wurde 4mal mit Wasser bei 60 bis 70°C und 2mal mit Methanol gewaschen und dann getrocknet. Somit erhielt man ein Pfropfmischpolymerisat (150 g), das 15,8 Gew% Kautschuk enthielt. Daraus liessen sich bei 200°C durchsichtige gelbliche Presslinge herstellen. Die ungekerbte Schlagzähigkeit betrug mehr als 19 J/ccm . Die Kerbzähigkeit betrug $0,23 \text{ J/ccm}$, und bei einem Zerreissversuch war das Material nicht spröde sondern hatte eine Streckgrenze von $7,3 \text{ kgf/mm}^2$.

Bei der Messung der Kerbzähigkeit wurde ein Prüfstab 6 cm lang, 0,65 cm breit und 0,3 cm dick mit einer 45° Kerbe in der Mitte einer Kante versehen, wobei die Tiefe der Kerbe 0,28 cm betrug und der Scheitelhalbdurchmesser weniger als 0,025 cm betrug. Der Prüfstab wurde an zwei Stützpunkten mit Abstand von 5 cm gestützt und in der Mitte an der der Kerbe gegenüberliegenden Kante durch ein Pendel geschlagen, das von einer Höhe von 30 cm gefallen war, und zwar mit mehr Energie als zum Bruch des Prüfstabs notwendig war. Aus der restlichen Energie des Pendels konnte man die Energie errechnen, die zum Bruch des Prüfstabs benötigt wurde, und diese wurde durch die Querschnitts-

fläche des Prüfstabs an der Kerbe geteilt. Der so erhaltene Wert (ausgedrückt in Joule/cm^2) stellt die Energie dar, die zur Rissfortpflanzung im Material notwendig ist.

Die Zerreißprobe wurde bei 20°C an Prüfstäben mit einer Länge von 76 mm und einer Breite von 14 mm, die aus einer 3 mm dicken durch Formpressen hergestellten Platte herausgeschnitten wurden. Die Querschnittsfläche an der Mitte des Prüfstabs wurde auf 9 mm^2 verringert, indem zwei Schlitz (Krümmungsradius = 31 mm) in den Längskanten sich gegenüberliegend eingeschnitten wurden, so dass die minimale Breite des Prüfstabs 3 mm betrug. Der Prüfstab wurde dann einer Zugspannung unterworfen, wodurch er mit einer Geschwindigkeit von 12,7 mm/min gereckt wurde. Es wurde die Spannung an der Streckgrenze (bzw. Sprödbbruch) gemessen.

Beispiel 6

Eine Polymerisation zur Herstellung eines Acrylnitril-Styrol-Copolymerharzes mit 20 Mol% Styrol wurde in einem 7 Liter-Glasreaktionsgefäß gemäß Figur 2 der Zeichnung durchgeführt. Der Polymerisationskalorimeter wurde wie folgt automatisch betrieben. Die Kühlflüssigkeit, d.h. Isopentan, verdampfte aus dem

Mantel mit einer Geschwindigkeit, die der Polymerisationsgeschwindigkeit proportional war. Die Dämpfe wurden kondensiert, und das Kondensat wurde in einer 500 ml-Bürette gesammelt. Das Kondensat wurde aus der Bürette gepumpt, derart, dass die Flüssigkeit in der Bürette ein konstantes Niveau einhielt, während dieselbe Dosierpumpe die proportionale Menge an Styrol-Monomer in die Reaktion pumpte, d.h. das als Kühlflüssigkeit angewandte Isopentan wurde mehr oder weniger kontinuierlich entsprechend der Destillationsgeschwindigkeit gepumpt, wobei das Styrol-Monomer infolgedessen der Reaktion mehr oder weniger kontinuierlich entsprechend der Polymerisationsgeschwindigkeit zugeführt wurde. Das Niveau des Kondensats in der Bürette wurde über eine Photozelle erfasst, die mit einem Relais verbunden war, das die Dosierpumpe betätigte.

Wie bei den vorhergehenden Beispielen musste eine Korrektur der gemessenen Wärme vorgenommen werden, um die Temperaturänderungen der Reaktionsteilnehmer zu berücksichtigen. Dies erfolgte zweckmässig dadurch, dass die Stellung der Photozelle geändert wurde, so dass ein anderes Niveau des Kondensats in der Bürette eingehalten wurde. Erhöhte sich die Temperatur im Reaktionsgefäss beispielsweise um 0,5 °C, so wurde

die Photozelle eine Strecke nach unten verstellt, die 50 ccm Flüssigkeit in der Bürette entsprach, weil die Wärme, die zur Erwärmung des Reaktionsgefäßes sowie dessen Inhalts um $0,5^{\circ}\text{C}$ benötigt wurde, gleich der Wärmemenge, die zur Destillation von 50 ccm Isopentan benötigt wurde, war.

Die im Reaktionsgefäß vorgelegte Anfangscharge enthielt 1 680 ccm Acrylnitril, 50 ccm Styrol, 20 g Natriumlaurylsulfat, 6,4 ccm Octan-1-thiol und 4 dm^3 destilliertes Wasser. Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoff ausgespült und unter einem geringen Stickstoffüberdruck gehalten, während Initiatorlösungen, d.h. eine 5%-ige Ammoniumpersulfatlösung in Wasser und eine wässrige 4,2%-ige Natriummetabisulfitlösung, allmählich zugegeben wurden, bis die Reaktion eingeleitet war (es wurden jeweils 30,6 ccm benötigt).
(678 ccm)
Die zugeführte Styrollösung/enthielt Octan-1-thiol (8,6 ccm).

Der Verlauf der Reaktion ist in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben, wobei die Zeit die Minutenzahl nach Zugabe des Initiators andeutet, die Temperatur die des Reaktionsgemisches in $^{\circ}\text{C}$ bedeutet, die Zahl unter "Isopentan" das Gesamtvolumen in ccm an destilliertem Isopentan (wobei die Rückfuhr des Destillats

unterhalb des Siedepunkts berücksichtigt wurde) bedeutet, und die Zahl unter "Styrol" das Gesamtvolumen (mit Octan-1-thiol) in ccm, das nachträglich zu den 50 ccm in der Anfangscharge zugegeben wurde, bedeutet.

Zeit	Isopentan	Styrol	Temperatur
0	0	0	28,0
11	500	30,5	32,2
23	1 000	60,5	32,2
34	1 500	90,5	32,4
44	2 000	122	32,1
54	2 500	152	31,95
64	3 000	182	32,05
75	3 500	210	31,95
86	4 000	240	31,9
98	4 500	271	32,0
108	5 000	300	32,1
118	5 500	332	31,4
128	6 000	362	32,0
139	6 500	392	32,3
150	7 000	422	32,4
161	7 500	452	32,2
172	8 000	483	31,9
186	8 500	514	30,5
188	8 560	518	30,4

188 Minuten nach Anfang der Polymerisation wurde die Reaktion durch Zugabe von 10 ccm einer 25%-igen Natriumdimethyldithiocarbamatlösung - verdünnt auf 100 ccm mit Wasser - abgebrochen. Die überschüssigen Monomere wurden dadurch abgestrippt, dass der Latex 3 bis 5 Stunden auf 40 bis 50°C unter Rühren erhitzt wurde, wobei die Temperatur etwas unter dem Siedepunkt gehalten wurde, so dass keine Schaumbildung eintrat. Acrylnitrildämpfe wurden von der Oberfläche des Latex hinweg getragen, indem der tote Raum des Gefäßes von einem kleinen Stickstoffstrom durchflossen wurde. Das Polymer wurde dadurch koaguliert, dass der Latex in Äthanol bei 58 bis 60°C eingegossen wurde. Es enthielt 20,2 Mol% Styrol und hatte eine verringerte Viscosität von 0,80 (gemessen in 0,5%-iger Lösung in Dimethylformamid bei 25°C). (Eine kleine Probe, die nach 86 Minuten isoliert wurde, hatte eine verringerte Viscosität von 0,76). Die Schmelzviscosität betrug 2,85 cP bei 260°C und einer Schergeschwindigkeit von 1000/sec, wobei die Schlagzähigkeit 5,9 J/ccm betrug.

Beispiel 7

Eine Polymerisation in noch grösserem Masstab wurde in einem 20 Liter-Glasreaktionsgefäß gemäss Figur 3 der Zeichnung durchgeführt, wobei die Kühlschlange

109848/1600

eine Länge von 488 cm hatte und 375 ccm Wasser enthielt (d.h. nur 1,9% der Wärmekapazität der Charge darstellte).

Im Gefäss wurden 5 880 ccm Acrylnitril, 175 ccm Styrol, 60 g Natriumlaurylsulfat, 26 ccm Octan-1-thiol und 12,3 dm³ Wasser vorgelegt. Das Gefäss wurde mit Stickstoff gespült, und Initiatorlösungen (wässrige 10%-ige Ammoniumpersulfat- und 8,4%-ige Natriummetabisulfatlösungen) wurden allmählich hinzugegeben, bis die Polymerisation eingeleitet war, wobei 135 ccm von jeder Lösung benötigt wurden. Während der Reaktion wurden weitere Mengen an Styrol mit Kettenübertragungsmittel (Octan-1-thiol) gemäss dem Wärmeertrag der Reaktion zugeführt, der aus dem Temperaturanstieg und der Durchsatzmenge des fliessenden Kühlwassers berechnet wurde. Die abgegebene Wärmemenge und die zuzuführende Styrolmenge wurden elektronisch aus dem Durchsatz und dem Temperaturunterschied der Kühlfüssigkeit berechnet, und die Dosierpumpe für das Styrol wurde automatisch betätigt. Das zugeführte Gemisch enthielt 2 370 ccm Styrol und 30,8 ccm Octan-1-thiol. Eine 0,05%-ige wässrige Lösung von Natriumdimethyldithiocarbamat wurde während der Reaktion gemäss der folgenden Tabelle zugegeben. Der Verlauf der Reaktion ist der folgenden

zu entnehmen, worin die Zeit nach erfolgter Zugabe des Initiators in Minuten angegeben ist, die Durchsatzmenge das Volumen an Wasser (in ccm), das in einer Minute durch die Kühlschlange fließt, bedeutet, die Zahl unter "Styrol" das Volumen in ccm einschliesslich n-Octylmercaptan, das nachträglich zu den vorgelegten 175 ccm zugegeben wurde, bedeutet, und die Temperatur in °C angegeben ist.

Zeit	Temperaturen		Wasser- durch- satz- menge	Styrol	Moderator- lösung*
	Gefäss	Wasser zu- abfließend			
0	30,0	30,0	30,0	1 695	0
11	31,1	26,0	30,0	1 695	120
45	31,5	23,0	29,4	1 695	450
65	31,5	22,0	28,6	1 695	760
86	31,6	21,0	28,8	1 705	1 090
130	31,8	-	-	1 705	1 730

*Natriumdimethyldithiocarbamatlösung

Nach 130 Minuten wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 dm³ einer 0,5%-igen Natriumdimethyldithiocarbamatlösung unterbrochen, worauf das Polymer in Äthanol bei 60 bis 70°C koaguliert und dann mit Wasser und Methanol gewaschen wurde. Das Polymer enthielt 21,8 Mol% Styrol und hatte eine verringerte Viscosität von 0,66.

Beispiel 8

Es wird eine Methode zur Herstellung eines Copolymerisats aus Vinylidenchlorid und Acrylnitril, das 15 Mol% Acrylnitril regellos einpolymerisiert enthält, beschrieben.

In einem Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von $7,6 \text{ m}^3$ wurden 3 310 kg entmineralisiertes Wasser, 830 ccm konzentrierte Salzsäure, 4,5 kg Natriummetabisulfit, ein Emulgiermittel und ein Kettenübertragungsmittel vorgelegt. Der Autoklav wurde mit Stickstoff gespült und auf einen Druck von 350 g/cm^2 evakuiert.

Vinylidenchlorid (1 872 kg) und Acrylnitril (82 kg) wurden in den Autoklaven eingetragen, der dann auf 60°C erhitzt wurde. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 18 kg einer 3 gew%-igen Lösung von Ammoniumpersulfat eingespritzt, worauf Ammoniumpersulfatlösung kontinuierlich weiter während 4 Stunden und 20 Minuten in einer Menge von 18 kg/h zugegeben wurde.

Die Reaktion wurde erfindungsgemäss verfolgt und gesteuert, indem die bei der Reaktion entwickelte Wärme kontinuierlich gemessen wurde. Die Reaktionstemperatur betrug $65,5 \pm 1^\circ\text{C}$. Die Reaktionswärme wurde vom Autoklaven durch einen um den Autoklaven in

einem Mantel umlaufenden Wasserstrom abgeführt, wobei die mit einer Messblende gemessene Wassermenge 9,8 kccm/sec betrug. Die Temperatur des dem Autoklaven zu- bzw. abfliessenden Wassers wurde mit Platin-Widerstandsthermometern gemessen. Eine Korrektur wurde vorgenommen, um die Wärmeverluste vom Autoklaven in die Umgebung zu berücksichtigen. Die Messwerte für die Temperaturen sowie für die Durchsatzmenge des Kühlwassers wurden in eine Vorrichtung eingespeist, die so ausgelegt war, dass sie in Abhängigkeit von der erzeugten Polymerisationswärme elektrische Impulse abgab, und zwar je einen Impuls pro 1 000 Kilokalorien (4 200 Joule).

Die Zahl 190 Kilokalorien/kg wurde als Polymerisationswärme angenommen, um eine Beziehung zwischen der Wärmeabgabe und dem Polymerisationsgrad zu schaffen. So mussten 61 kg Acrylnitril linear mit der Polymerisationsgeschwindigkeit zugegeben werden, bevor ein Umsatz von 60% Monomer zu Polymer erreicht wurde. Die Zugabe des Acrylnitrils ist der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Reaktionszeit (nach Einspritzung von Ammoniumpersulfat)		Ausgangs-impulse (1 Impuls \equiv 4200 Joule)	Umsatz Monomer zu Polymer %	Zuzugebende Acrylnitrilmenge gemäss Ausgangs-impulsen	Zugegebene Acrylnitrilmenge
h	min			kg	kg
	15	36	9,5	9,5	6,8
	30	49	13,5	13,2	10,4
	45	62	16,2	16,3	16,3
1	00	80	21,0	21,3	22,2
1	15	95	24,8	25,4	28,1
1	30	113	29,3	29,9	32,7
1	45	134	34,8	35,4	36,8
2	00	160	41,8	42,6	41,3
2	15	185	48,0	49,0	45,8
2	30	212	55,3	56,2	49,8
2	45	233	60,8	61,2	61,2
3	00	271	70,7		
3	15	294	76,6		
3	30	310	80,8		
3	45	334	87,0		
4	00	343	89,3		
4	20	349	90,8		

Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden und 20 Minuten, nachdem der Innendruck des Autoklaven um $0,82 \text{ kg/cm}^2$ unter dem während der Polymerisation erreichten Höchstwert gefallen war, wurde das nicht umgesetzte Monomer ausgetragen.

Die Berechnung des Umsatzes des Monomers zu Polymer auf Basis der Messwerte der Wärmemessvorrichtung ergab einen Wert von 90,8% gegenüber einem Wert von 94,5% auf Basis vom Gewicht und Feststoffgehalt des als Produkt erhaltenen Latex.

Das Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Harz wurde aus dem Latex durch Koagulieren isoliert, und das Produkt wurde in einem Umlauftrockner getrocknet. Man konnte das Produkt in einem Lösungsmittelgemisch aus 70 Gew% Tetrahydrofuran und 30 Gew% Toluol bei 34°C lösen, wobei eine 20 gew/vol%-ige Lösung erhalten wurde. Ein mit einer solchen Lösung beschichteter Cellulosefilm zeigte eine brauchbare Heissiegelbarkeit sowie Feuchtigkeitsundurchlässigkeit.

P a t e n t a n s p r ü c h e

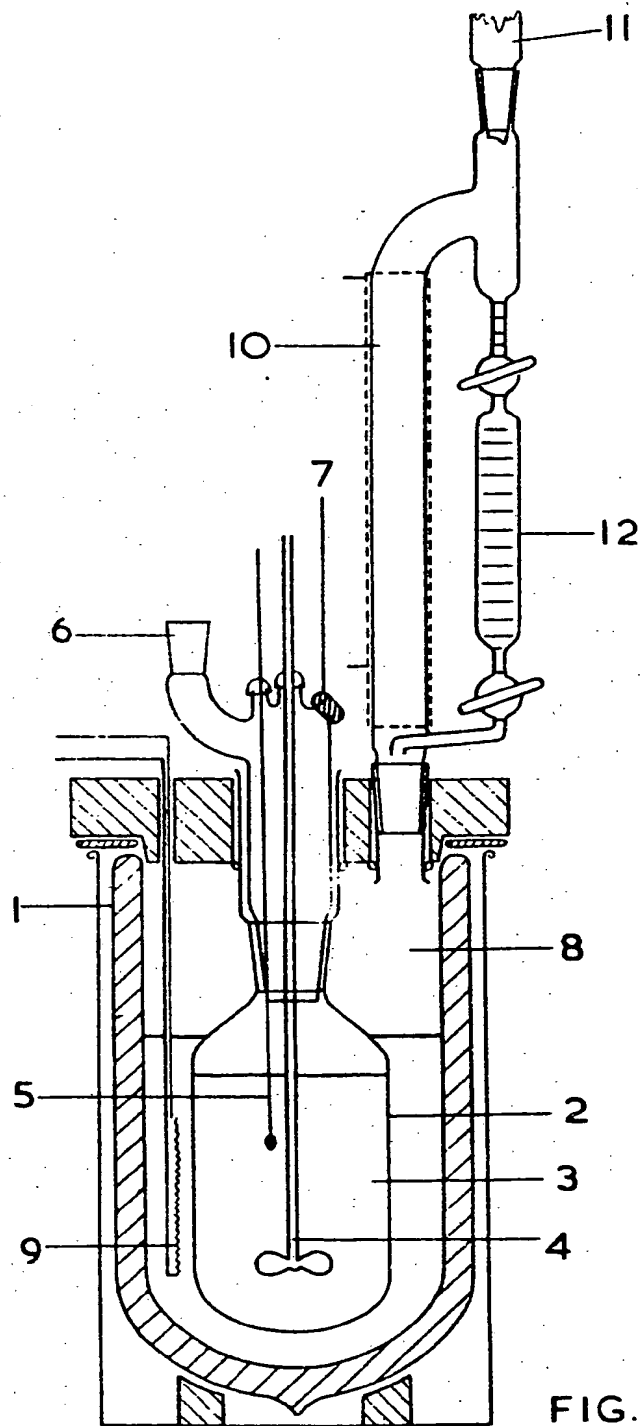
1. Verfahren zur Herstellung von regellos geordneten Copolymeren aus zwei oder mehr Monomeren mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten durch Zufuhr von mindestens einem Monomer dem Reaktionsgemisch, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil von mindestens dem Monomer mit der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit dem Reaktionsgemisch in einer Menge zugeführt wird, die abhängig ist von der bei der Polymerbildung entstehenden Wärmeentwicklungsgeschwindigkeit, die kalorimetrisch gemessen wird, indem die durch ein mit dem Reaktionsgefäß im thermischen Kontakt befindliches Material vom Reaktionsgefäß abgeführte Wärmemenge gemessen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kalorimetrische Messung dadurch geschieht, dass die vom Reaktionsgefäß durch eine Flüssigkeit abgeführte Wärmemenge gemessen wird, wobei die Flüssigkeit durch und/oder um das Reaktionsgefäß geleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kalorimetrische Messung dadurch geschieht, dass die Menge an Material gemessen wird, das durch

thermischen Kontakt mit dem Reaktionsgefäß verdampft worden ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die kalorimetrische Messung dadurch geschieht, dass das Volumen an einer Flüssigkeit gemessen wird, die aus einem Dampf kondensiert wurde, der wiederum von einer im thermischen Kontakt mit dem Reaktionsgefäß befindlichen, bei der Reaktionstemperatur siedenden Flüssigkeit abgegeben wurde.
5. Regellosgesordnetes Copolymer, dadurch gekennzeichnet, dass es nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellt wurde.
6. Formteil, dadurch gekennzeichnet, dass er aus einem Copolymer nach Anspruch 5 hergestellt wurde.

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. H. FINCKE DIPL.-ING. H. BOMM
DIPL.-ING. S. STÄNGER

109848/1600



109848/1600

(52)	DT.KL.	(22)	AT	(43)	OT
39 b 4	1-00	04.05.1970		25.11.1971	

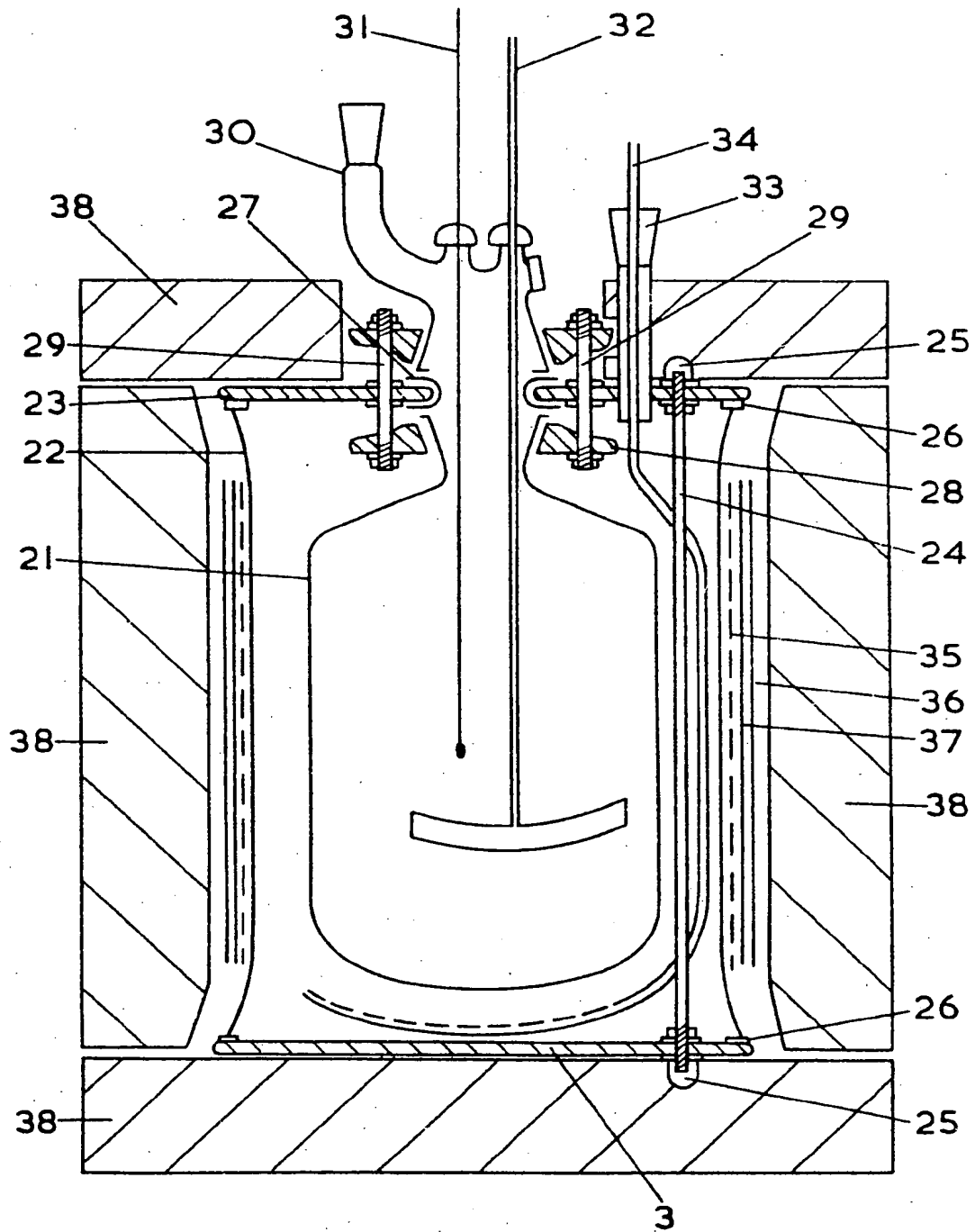


FIG. 2

109848/1600

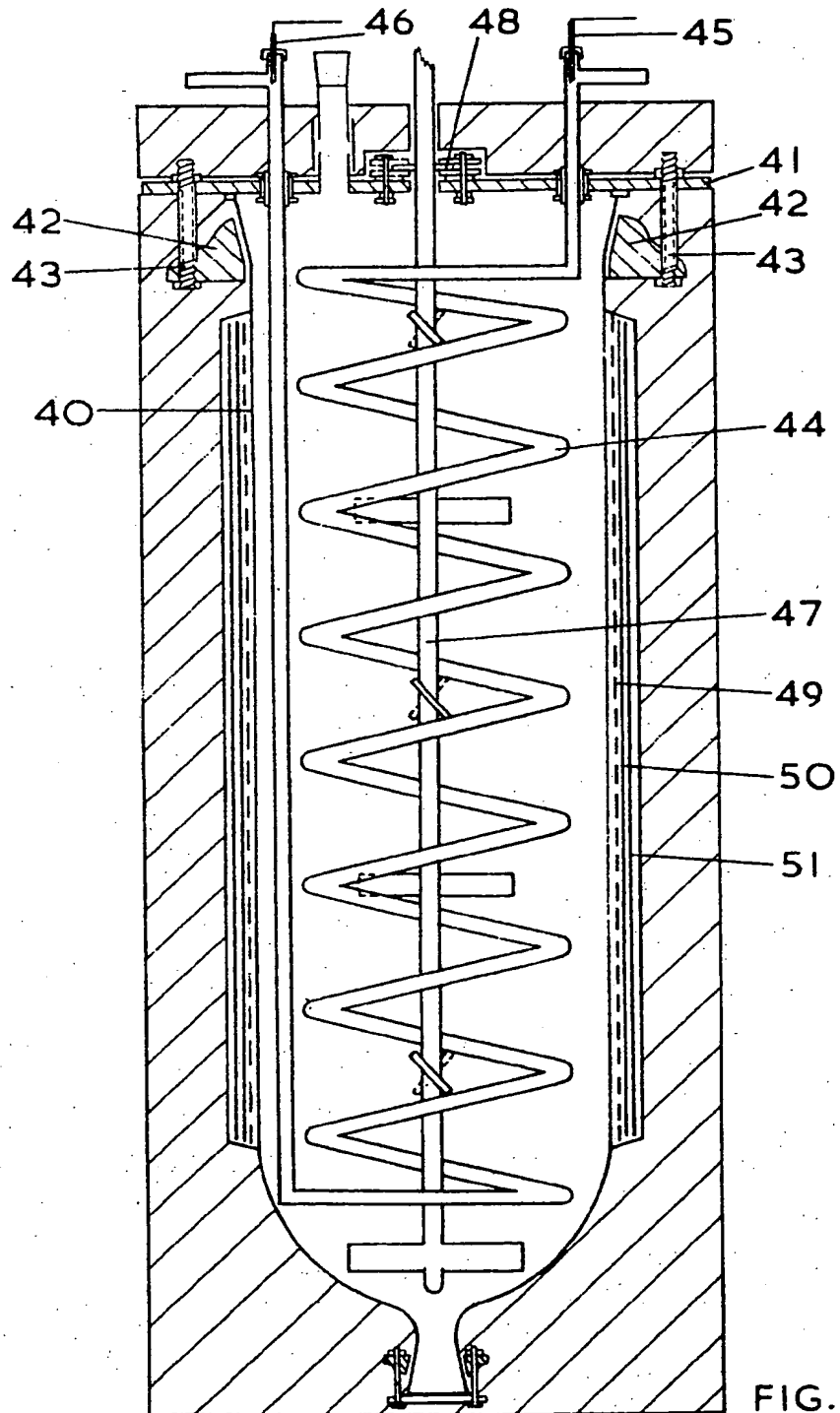


FIG. 3

109848/1600

Copolymerisation einer Mischung von
98,7 Mol-% Acrylnitril und 1,8 Mol-%
Styrol

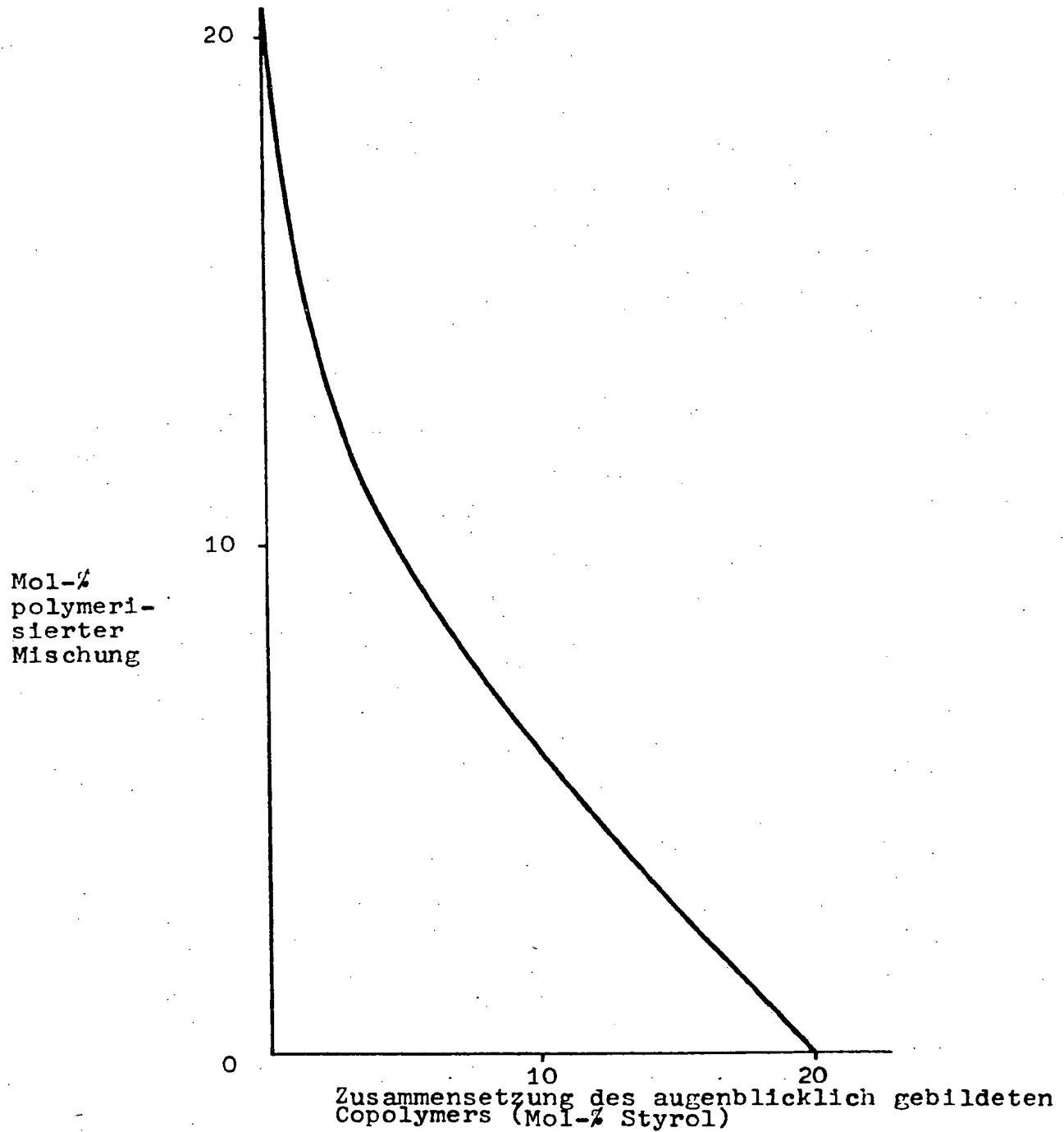


FIG. 4

109848/1600

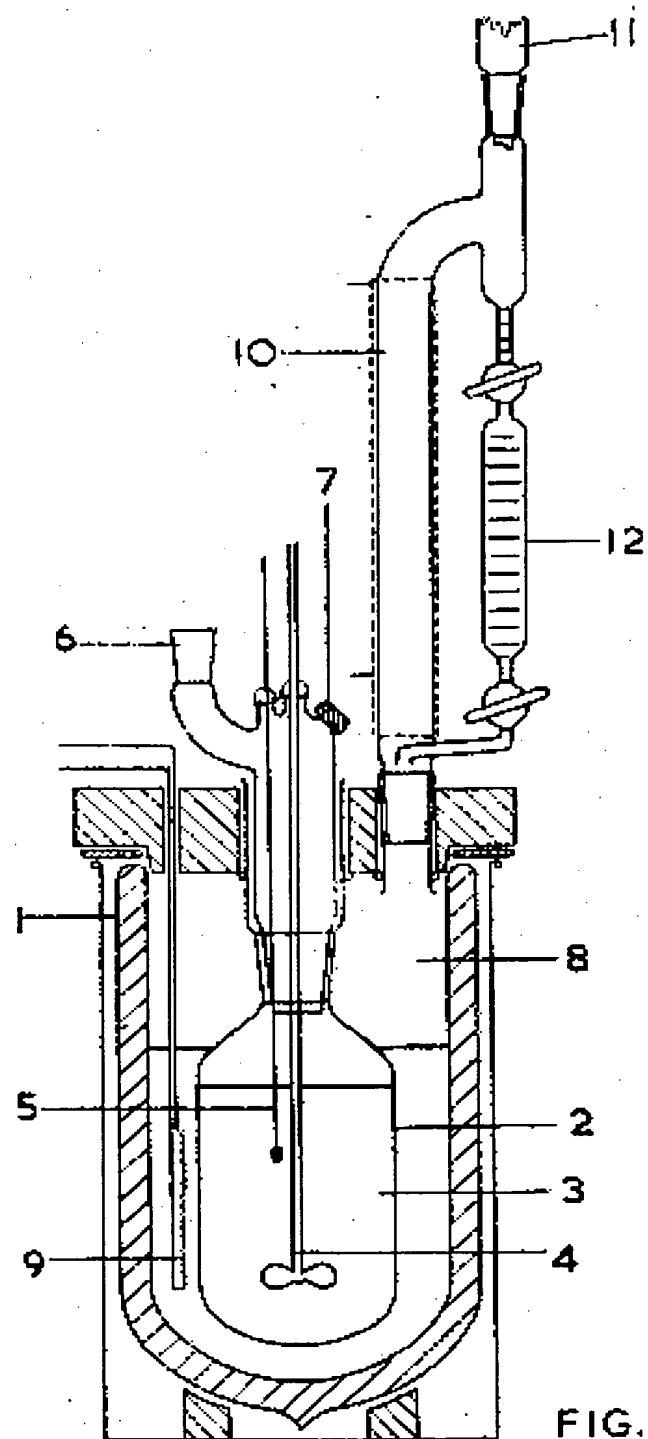


FIG. 1

109848/1600

(62)	DT.KL.	(22)	AT	(43)	OT
39 b 4	1-00	04.05.1970		25.11.1971	

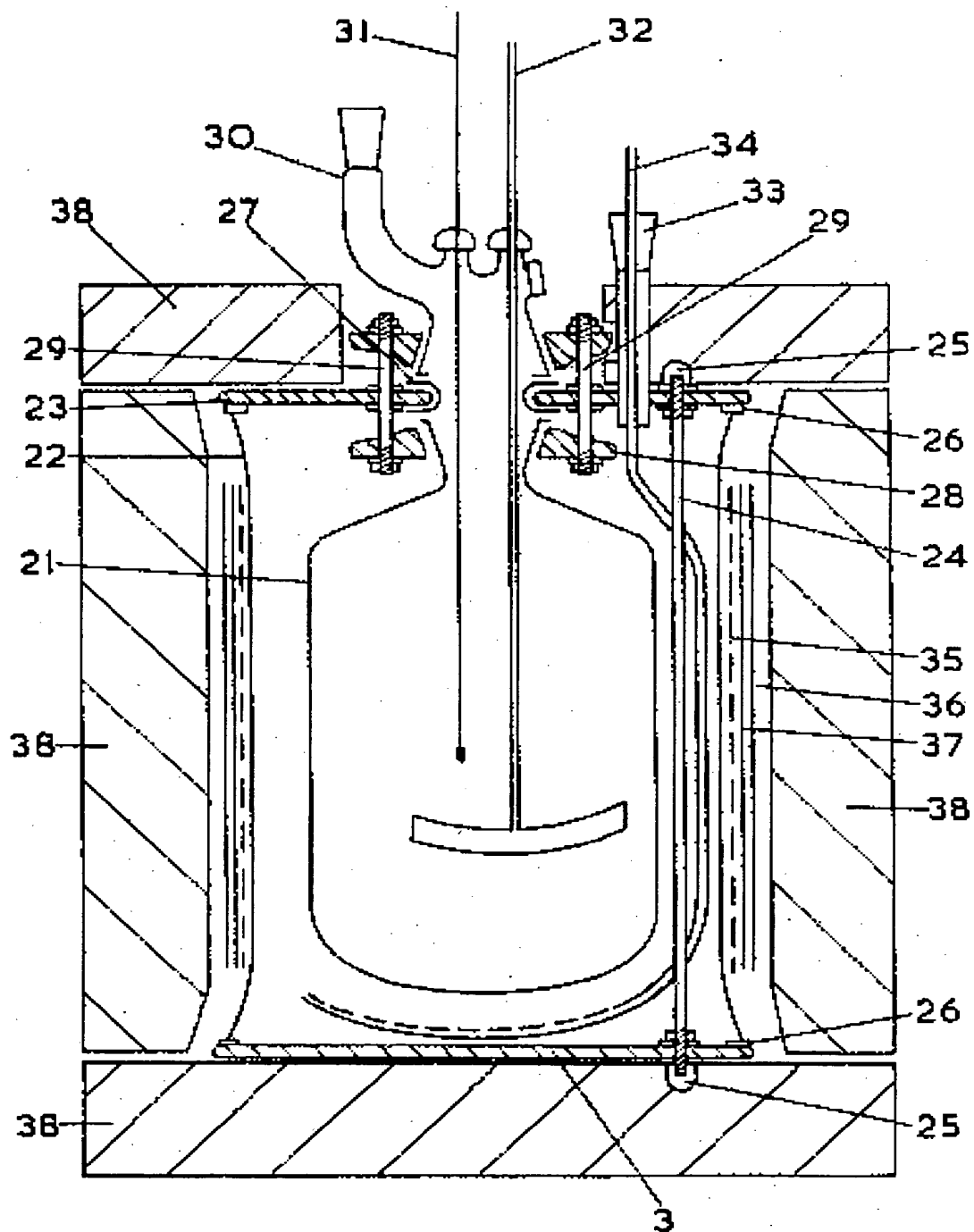
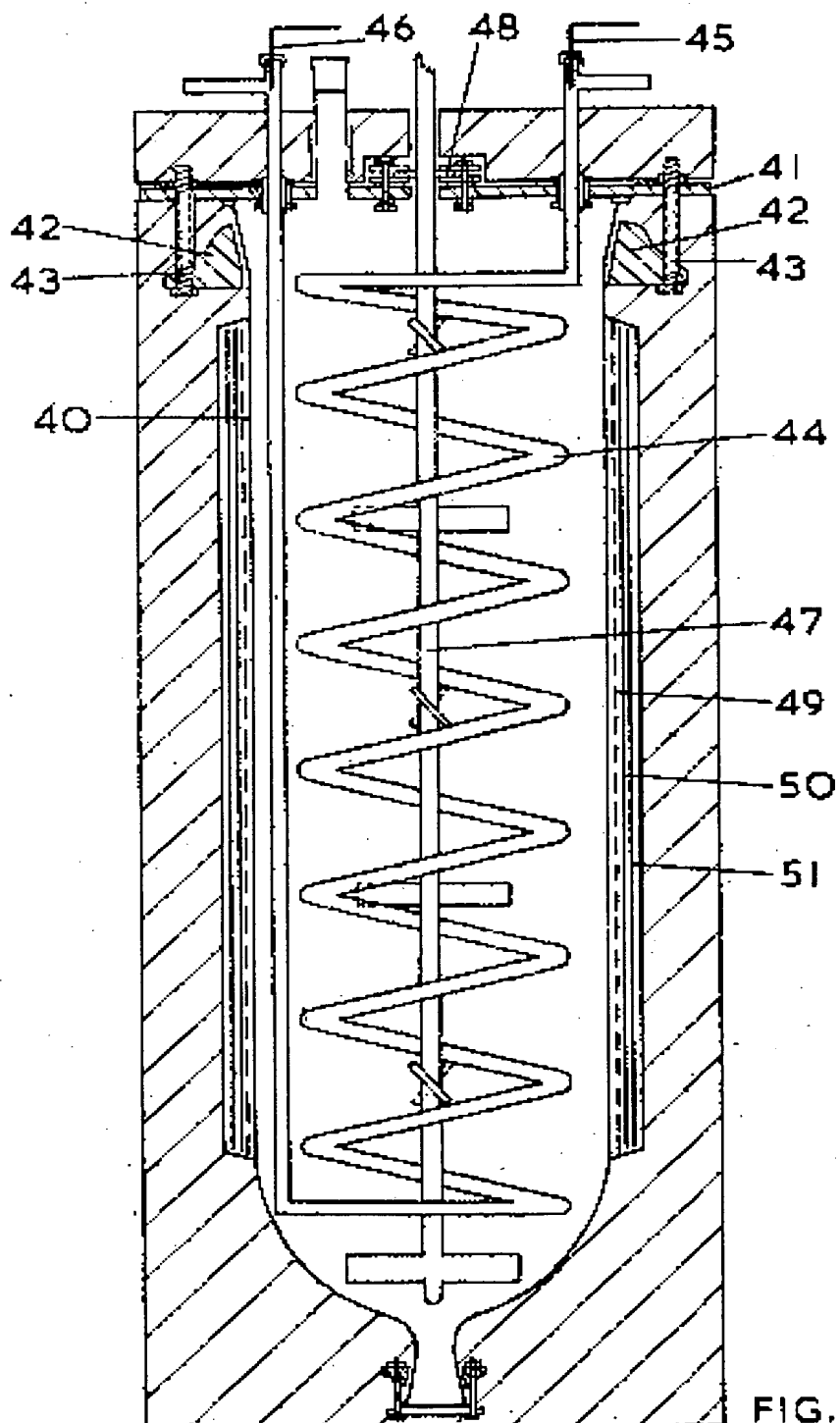


FIG. 2

109848/1600



109848/1600

Copolymerisation einer Mischung von
98,7 Mol-% Acrylnitril und 1,8 Mol-%
Styrol

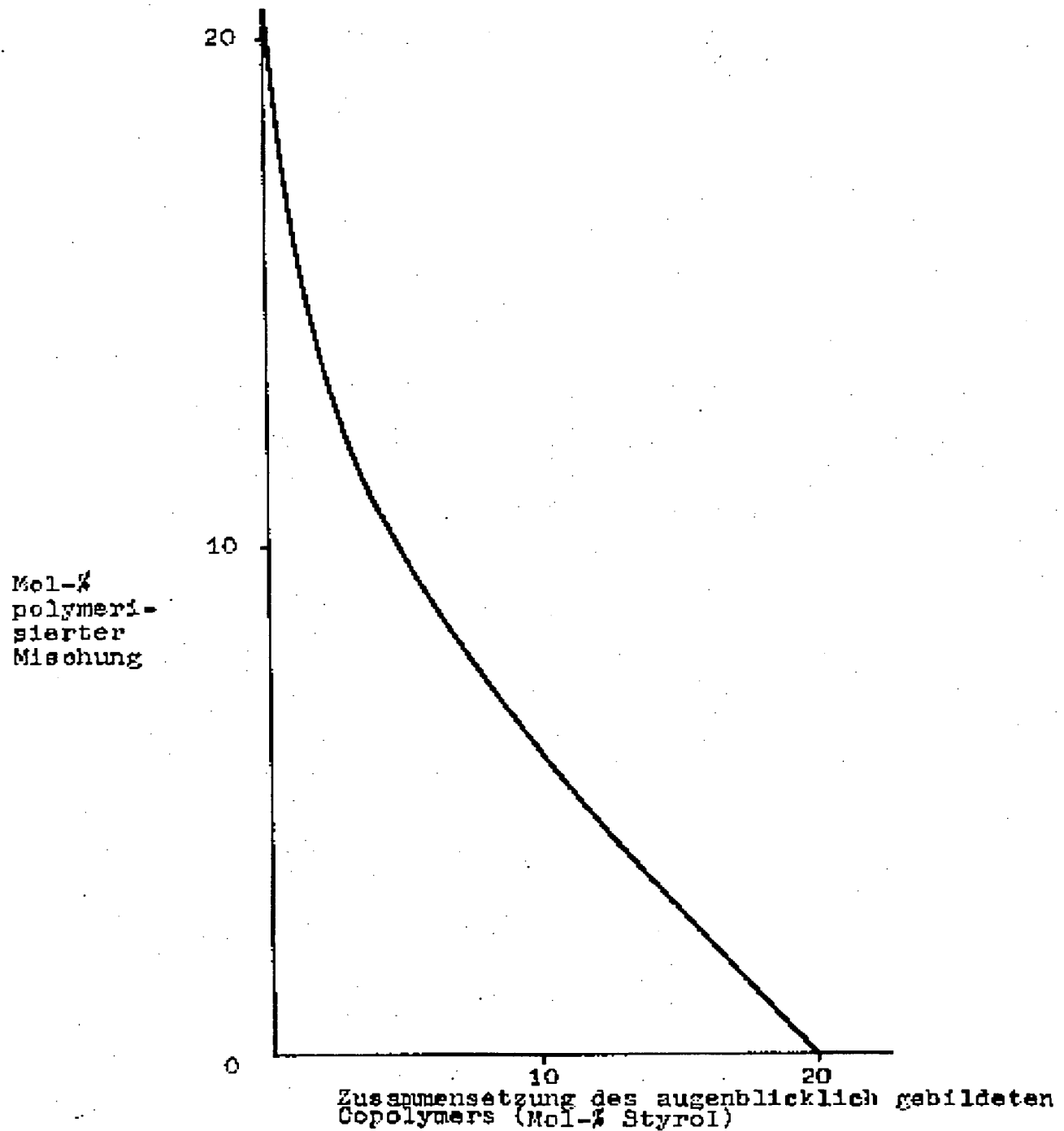


FIG. 4

109848/1600